

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

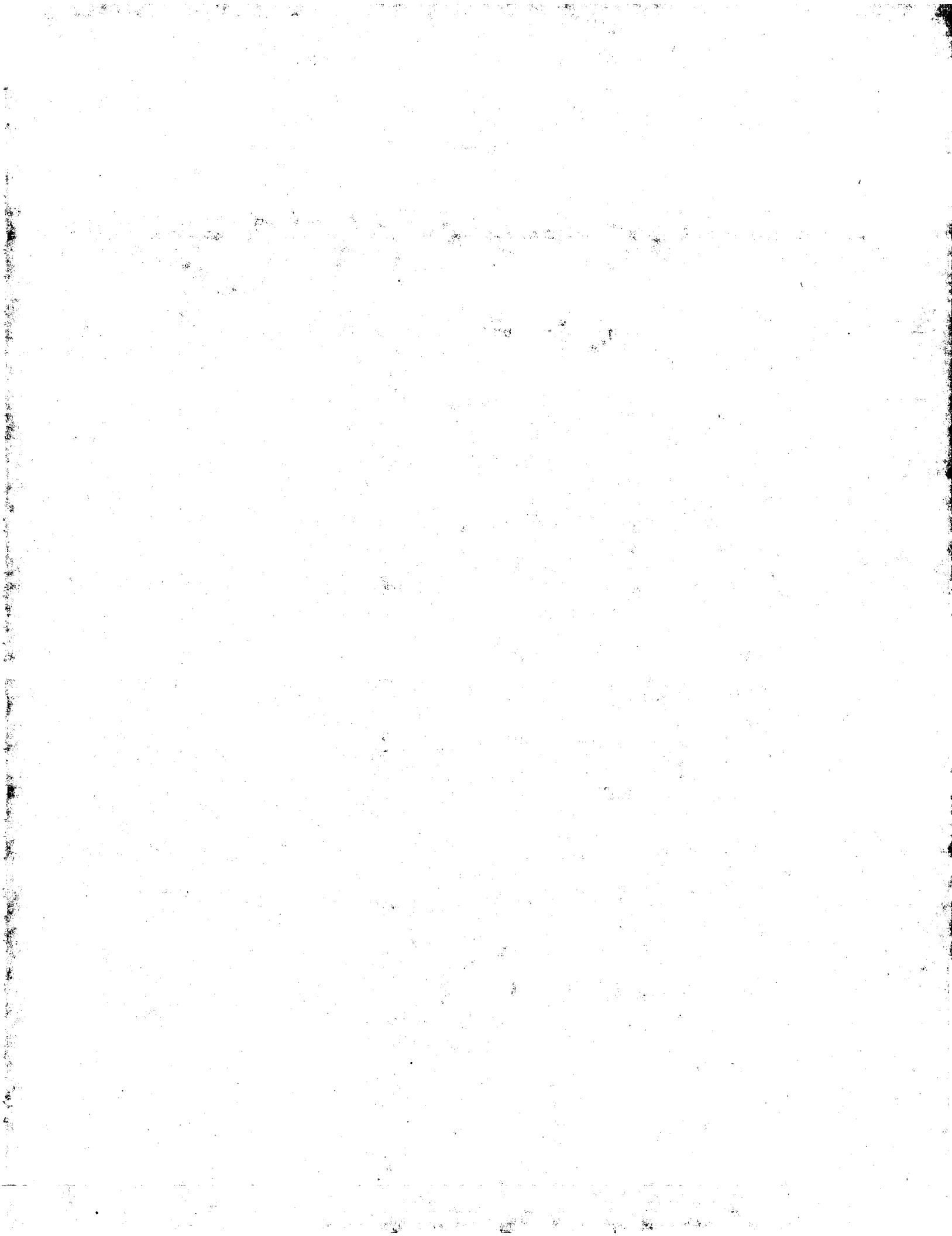
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.





(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 18 001 A 1**

(51) Int. Cl. 6:
C 03 C 4/00
C 03 B 19/01
C 03 B 20/00

(21) Aktenzeichen: 199 18 001.6
(22) Anmeldetag: 21. 4. 99
(23) Offenlegungstag: 28. 10. 99

(30) Unionspriorität: 10-126728 21.04.98 JP	(72) Erfinder: Maruko, Yoichiro, Koriyama, Fukushima, JP; Yamagata, Shigeru, Koriyama, Fukushima, JP
(71) Anmelder: Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, 63450 Hanau, DE; Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP	
(74) Vertreter: Staudt, A., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Ass., 63674 Altenstadt	

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) **Hitzbeständiges, synthetisches Quarzglas und Herstellungsverfahren dafür**

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf hitzeständiges synthetisches Quarzglas mit hervorragenden Abschirmungseigenschaften gegen metallische Verunreinigungen, insbesondere Na, K und Li und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das hitzeständige synthetische Quarzglas zeichnet sich durch eine Hydroxylgruppenkonzentration von 10 bis 300 Gew.-ppm aus, in dem 1 bis 100 Gew.-ppm Zirkon sowie 1 bis 100 Gew.-ppm Aluminium homogen verteilt enthalten sind. Erfindungsgemäß wird es hergestellt, durch Bildung von SiO₂-Partikeln durch Flammen-Hydrolyse einer Siliziumverbindung und Abscheiden der SiO₂-Partikeln auf einem Substrat unter Bildung eines porösen Soot-Körpers; Imprägnieren des Soot-Körpers mit einer flüssigen Lösung aus einer Zirkonverbindung und einer Aluminiumverbindung, um einen Soot-Körper mit gleichmäßiger Zirkon- und Aluminiumdotierung zu erhalten; Trocknen des gleichmäßig mit Zirkon und Aluminium imprägnierten Soot-Körpers und Vergrasen des getrockneten Soot-Körpers unter verminderter Druck.

DE 199 18 001 A 1

DE 199 18 001 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf hitzebeständiges synthetisches Quarzglas das Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 10 bis 300 Gew.-ppm aufweist, und in dem 1 bis 100 Gew.-ppm Zirkon sowie 1 bis 100 Gew.-ppm Aluminium homogen verteilt enthalten sind. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Herstellungsverfahren für ein derartiges Quarzglas.

Genauer gesagt bezieht sie sich auf hitzebeständiges synthetisches Quarzglas zur Verwendung für Bauteile, die bei der Wärmebehandlung von Halbleiter-Materialien wie Silizium-Wafern oder von Bauteilen für die UV-Optik eingesetzt werden. Bei derartigen Bauteilen handelt es sich zum Beispiel um Wafer-Horden, Kammern, Rohre für Öfen, Halterungen für Linsenrohlinge, Bodenplatten und Rohre für Öfen usw.

Im Vergleich zu Quarzglas, das aus natürlichen Rohstoffen erschmolzen wurde, hat synthetisches hergestelltes Quarzglas im allgemeinen eine deutlich geringere Viskosität. Für Anwendungen, bei denen es auf Hochtemperaturstabilität ankommt ist daher insbesondere synthetisches Quarzglas nur eingeschränkt geeignet. Beispielsweise werden hochtemperaturstabile Werkstoffe wie Aluminiumoxid, Mullit und Zirkondioxid als Wandung für Hochtemperatur-Elektroöfen, wie sie in Wärmebehandlungsverfahren sowohl für Halbleiter-Materialien, wie Silizium-Wafer etc. als auch für Bauteile für UV-Optik verwendet werden, eingesetzt. Diese hochtemperaturstabilen Werkstoffe enthalten jedoch Verunreinigungen, insbesondere Natrium (Na), da bei ihrer Herstellung verschiedene Arten von alkalihaltigen Bindemitteln zugegeben werden.

Bei der Wärmebehandlung eines Behandlungsgutes in einem derartigen Elektroofen ist zwischen dem Behandlungsgut und dem hochtemperaturstabilen Werkstoff im allgemeinen noch ein Bauteil, beispielsweise ein Halter aus Quarzglas angeordnet, so daß das Behandlungsgut nicht in direktem Kontakt mit der Ofenwandung ist. Da jedoch das in den hochtemperaturstabilen Werkstoffe enthaltene Na eine hohe Diffusionskonstante aufweist, ergibt sich das Problem, daß Na in das Objekt, z. B. Silizium-Wafer und Material für UV-Optik, diffundiert und somit das Objekt kontaminiert.

Um dieses Problem zu lösen, wird in der japanische Offenlegungsschrift Nr. Hei 10-017334 ein Quarzglas zur Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen vorgeschlagen, das eine Kontamination durch Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, verhindern soll. Das vorgeschlagene Quarzglas weist eine Hydroxylgruppenkonzentration von 10 bis 500 Gew.-ppm auf, und in der Quarzglas-Struktur sind gleichmäßig feine Partikel von hochreinem Zirkon in einer Konzentration von 20 bis 10 000 Gew.-ppm sowie feine Partikel von Aluminiumoxid in einer Konzentration von 20 bis 5000 Gew.-ppm verteilt.

Für die Herstellung dieses Quarzglases werden pulverförmige Ausgangsmaterialien verwendet. Es treten dabei jedoch insofern Probleme auf, als das Quarzglas einen hohen Gehalt an Poren aufweist und nach der Verglasung eine körnige Struktur verbleibt, da Zirkonoxid und Aluminiumoxid als feine Partikel eingeschlossen werden. Die im Quarzglas verbleibende körnige Struktur führt während der Wärmebehandlung zur Kristallisation des Glases. Infolge der körnigen Struktur, die eine Folge der Struktur der feinen Partikel ist, die während des Verglasungs-Vorgangs eingeschmolzen werden und danach in dieser Form verbleiben, ist das bekannte Quarzglas heterogen. Die einzelnen Körner haben einen Durchmesser von 0,5 µm oder mehr und sind unter einem optischen Mikroskop leicht zu erkennen.

Des weiteren ist es im Hinblick auf das Herstellungsverfahren schwierig, das Quarzpulver mit dem feinkörnigen Zirkonoxid- und Aluminiumoxid-Pulver gleichmäßig zu mischen, wobei die beiden feinkörnigen Pulver häufig verklumpen, was ebenfalls zu einem heterogenen Quarzglas führt. Folglich stellt das so erhaltene Glas nur eine unzureichende Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen dar und es kommt in manchen Fällen zu partieller Rekristallisation und Entglasung.

Das bekannte synthetische Quarzglas hat daher eine eher geringe thermische Beständigkeit und es treten Entglasungsprobleme auf. Daher ist das bekannte Quarzglas für die Herstellung von Bauteilen zur Verwendung in Hochtemperatur-Verfahren zur Wärmebehandlung ungeeignet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Quarzglas bereitzustellen, das den Eintrag metallischer Verunreinigungen, insbesondere Na, K und Li in das Behandlungsgut verhindert, das nicht entlastet, und das frei von körnigen Strukturen ist und eine gleichmäßige und glatte Oberflächenstruktur aufweist, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Quarzglases anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß das Quarzglas eine Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 10 bis 300 Gew.-ppm aufweist, und daß 1 bis 100 Gew.-ppm Zirkon sowie 1 bis 100 Gew.-ppm Aluminium homogen verteilt darin enthalten sind.

Zirkon und Aluminium liegen jeweils in oxidischer Form vor. Die genannten Konzentrationsangaben beziehen sich auf die entsprechenden Ionen, Zr^{4+} bzw. Al^{3+} .

Die Dotierstoffe Zirkon und Aluminium sind homogen im Quarzglas verteilt. Das heißt, eine körnige Struktur wird vermieden. Dadurch kann die Wirkung des synthetischen Quarzglases hinsichtlich einer Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen während einer Wärmebehandlung deutlich verbessert werden. Zr^{4+} schützt vor der Diffusion der Alkalimetalle, weil es in die Netzwerkstruktur des Quarzglases anstelle des Siliziums eingebunden werden kann und sein Ionenradius größer ist als der von Si^{4+} . Dadurch wird die Migration von Verunreinigungen behindert.

Durch Dotieren mit Zr^{4+} und zusätzliches Dotieren mit Al^{3+} wird die Ladung in der Umgebung des Al^{3+} -Ions unausgeglichen und erfordert einen positiven Ladungsausgleich. Dies führt zum Fängen metallischer Verunreinigungen während der Wärmebehandlung in Hochtemperatur-Elektroöfen und verringert die Kontamination der Produkte (Halbleiter etc.). Des weiteren wird durch Co-Dotieren mit Zirkon und Aluminium die Beständigkeit gegen Rekristallisation bei hohen Temperaturen derart erhöht, daß sowohl ein Quarzglas mit hoher thermischer Beständigkeit bei einer Hochtemperatur-Behandlung im Bereich von 900°C bis 1300°C als auch mit hoher mechanischer Festigkeit zur Verfügung gestellt werden kann.

Beträgt der Gehalt an oben genanntem Zirkon und Aluminium jeweils weniger als 1 Gew.-ppm, tritt die abschirmende Wirkung nicht ein. Überschreitet andererseits ihr jeweiliger Gehalt 100 Gew.-ppm, kann dies zur Kristallisation des Quarzglases während des Herstellungsverfahrens führen.

Hydroxylgruppen verringern die Viskosität von Quarzglas. Durch die relativ geringe Konzentration an Hydroxylgruppen im Bereich von 10 bis 300 Gew.-ppm, wirkt sich der viskositätsvermindernde Effekt wenig aus. Andererseits kommt es zwischen metallischen Verunreinigungen, die in der Atmosphäre zugegen sind, insbesondere Alkalimetall, beim Erhitzen des Behandlungsgutes im Temperaturbereich von 900 bis 1300°C über einen langen Zeitraum zu einer Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen oder den H⁺-Ionen im Inneren des Quarzglases, so daß die Verunreinigungen durch Ionenaustausch in das Quarzglas eingeschlossen werden.

Beträgt die Konzentration der Hydroxylgruppen weniger als 10 Gew.-ppm, tritt der oben genannte Effekt kaum auf, und bei Überschreiten von 300 Gew.-ppm verringert sich die Viskosität des Quarzglases, wodurch es zu einer Verformung oder Verschmelzung mit dem Behandlungsgut kommen kann. Üblicherweise erfolgt die Wärmebehandlung von Halbleiter-Materialien wie Silizium-Wafers oder Materialien für UV-Optik im Temperaturbereich zwischen 900 und 1300°C.

Besonders bevorzugt wird eine Dotiermenge an Zirkon und Aluminium von jeweils 10 bis 50 Gew.-ppm. Dadurch wird die Beständigkeit des synthetischen Quarzglases gegen Entglasung während der Wärmebehandlung weiter verbessert.

Vorzugsweise enthält das Quarzglas auch Chlorid-Ionen (Cl-Ionen) in einer Konzentration von 1000 Gew.-ppm oder weniger. Die im hitzebeständigen synthetischen Quarzglas eingeschlossenen Cl-Ionen tragen zur Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen zusätzlich bei. Beträgt die Konzentration der Cl-Ionen mehr als 1000 Gew.-ppm, bilden die Cl-Ionen eine Si-Cl-Struktur in dem Quarzglas, und es erfolgt eine unerwünschte Abnahme der Viskosität.

Vorzugsweise beträgt der jeweilige Gehalt an Li, Na und K in dem hitzebeständigen synthetischen Quarzglas zur Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen 50 Gew.-ppb oder weniger, und der jeweilige Gehalt an Fe, Ni und Cu beträgt 10 Gew.-ppb oder weniger.

Der Diffusionskoeffizient von Na bei 1000°C beträgt im erfundungsgemäßen synthetischen Quarzglas vorzugsweise $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ oder weniger und die Viskosität des Quarzglases beträgt bei 1280°C vorzugsweise $10^{11.6}$ Poise oder mehr.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung des hitzebeständigen synthetischen Quarzglases wird die oben angegebene Aufgabe erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß das Verfahren folgende Schritte umfaßt:

- a) Bildung von SiO₂-Partikeln durch Flammen-Hydrolyse einer Siliziumverbindung und Abscheiden der SiO₂-Partikeln auf einem Substrat unter Bildung eines porösen Soot-Körpers;
- b) Imprägnieren des Soot-Körpers mit einer flüssigen Lösung aus einer Zirkonverbindung und einer Aluminiumverbindung, um einen Soot-Körper mit gleichmäßiger Zirkon- und Aluminiumdotierung zu erhalten;
- c) Trocknen des gleichmäßig mit Zirkon und Aluminium dotierten Soot-Körpers;
- d) Verglasen des getrockneten Soot-Körpers unter verminderter Druck, unter Bildung eines transparenten Quarzglas-Körpers.

Durch dieses Verfahren kann ein hitzebeständiges synthetisches Quarzglas, das zur Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen geeignet ist, das eine gleichmäßige und glatte Oberfläche aufweist, und das frei von körniger Struktur ist, kostengünstig hergestellt werden.

Die gleiche, homogene Dotierung des nach den allgemein bekannten Verfahren hergestellten porösen Soot-Körpers mit Zirkon und Aluminium erfolgt erfundungsgemäß durch Imprägnieren mit einer flüssigen Lösung, in der beide Dotierstoffe als Ionen vorliegen. Dabei kann es sich beispielsweise um eine wässrige Lösung aus Zirkonsalz, z. B. Zirkon(IV)Oxidchlorid-Octahydrat oder Zirkon(IV)Oxidnitrat-Octahydrat, und Aluminiumsalz, z. B. Aluminiumchlorid-Hexahydrat oder Aluminiumnitrat-Nanohydrat, handeln. Ein polares Lösungsmittel wie Alkohol kann der wässrigen Lösung zugegeben werden.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Konzentration der Dotierlösung von der Dotierstoffkonzentration im fertigen Quarzglas abweichen kann. Es ist daher notwendig, die entsprechenden Konzentrationen in der Dotierlösung auf die gewünschte Dotierstoff-Konzentration im Quarzglas abzustimmen und regelmäßig zu kontrollieren.

Vorzugsweise erfolgt das Imprägnieren durch Eintauchen des porösen Soot-Körpers in die flüssige Lösung. Dadurch wird auf einfache Art und Weise eine homogene Verteilung der Dotierstoffe erreicht.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im einzelnen:

Fig. 1 eine mikroskopische Aufnahme, das die Oberflächenbeschaffenheit eines gemäß Ausführungsbeispiel 3 hergestellten synthetischen Quarzglases zeigt, und

Fig. 2 eine mikroskopische Aufnahme, das die Oberflächenbeschaffenheit eines gemäß Vergleichsbeispiel 7 hergestellten synthetischen Quarzglases zeigt.

Ausführungsbeispiele 1 bis 4

Ein amorpher Quarz-Rohling (Soot-Körper) wurde nach der an für sich bekannten Art und Weise durch Hydrolyseren von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme und Abscheiden von SiO₂-Partikeln auf einem Substrat hergestellt (Flammen-Hydrolyseverfahren). Der auf diese Weise erhaltene Soot-Körper wird in eine Dotierlösung eingetaucht, deren Zr-Konzentration und Al-Konzentration gemäß Tabelle 1 eingestellt sind. Anschließend wird der so imprägnierte Soot-Körper in Luft unter Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 100 bis 200°C getrocknet.

Anschließend erfolgte die Verglasung des auf diese Weise getrockneten Soot-Körpers durch Erhitzen in einem Vakuumofen auf 1650°C unter verminderter Druck von 5×10^{-4} Torr, um einen transparenten Körper aus hitzebeständigem synthetischem Quarzglas zu erhalten, das zur Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen besonders geeignet ist.

Tabelle 1 zeigt für die jeweils so hergestellten Quarzgläser deren Verunreinigungsgehalt, die Hydroxylgruppenkonzentration, den Diffusionskoeffizienten für Natrium, die Viskosität, die Beständigkeit gegen Entglasung sowie die Kon-

tamination durch Na.

Die aus Tabelle 1 ersichtlichen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sowohl die Zr-Konzentration als auch die Al-Konzentration des synthetischen Quarzglases gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 im Bereich zwischen 1 und 100 Gew.-ppm liegen. Des weiteren liegen die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na und K im Bereich von 50 Gew.-ppb oder weniger, und die Konzentrationen von Fe, Cu und Ni im Bereich von 10 Gew.-ppb oder weniger. Die Konzentrationen an Cl-Ionen liegen mit 30 Gew.-ppm oder weniger in einem bevorzugten Bereich. Das gilt auch für die Hydroxylgruppenkonzentration, die entweder 80 oder 90 Gew.-ppm beträgt.

Das synthetische Quarzglas der Ausführungsbeispiele 1 bis 4 mit der jeweils oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen weist einen niedrigen Diffusionskoeffizienten für Na auf, so daß bei Durchführung der Wärmebehandlung unter Verwendung des oben genannten synthetischen Quarzglases als Haltelement für ein Behandlungsgut das Problem der Kontamination des Behandlungsgutes durch die Eindiffusion von Na nicht auftritt. Außerdem ist ersichtlich, daß die Viskosität des synthetischen Quarzglases gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 ausreichend hoch ist, so daß insoweit keine Beeinträchtigung der Hochtemperaturstabilität der daraus hergestellten Bauteile besteht.

Weiterhin ist erkennbar, daß das synthetische Glas der Ausführungsbeispiele 1 bis 4 eine gute Beständigkeit gegen Entglasung aufweist. Besonders beim synthetischen Quarzglas der Ausführungsbeispiele 2 und 3 ist die Entglasung sehr gering. Außerdem konnte die Kontamination durch Na ebenfalls auf einen extrem niedrigen Wert gesenkt werden.

Fig. 1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des synthetischen Quarzglas gemäß Ausführungsbeispiel in 50facher Vergrößerung. Es ist eine gleichmäßige, glatte Oberfläche zu erkennen.

20

Tabelle 1

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Konzentration der Dotierlösung (Gew.-ppm)	Zr 20 Al 20	Zr 50 Al 50	Zr 100 Al 100	Zr 250 Al 250
Verglasungsverfahren	Soot/Sintern	Soot/Sintern	Soot/Sintern	Soot/Sintern
Konz. d. Verunreinigung (Gew.-ppb)				
Li	< 50	< 50	< 50	< 50
Na	< 50	< 50	< 50	< 50
K	< 50	< 50	< 50	< 50
Fe	< 10	< 10	< 10	< 10
Cu	< 10	< 10	< 10	< 10
Ni	< 10	< 10	< 10	< 10
Verunreinigungs-Gehalte (Gew.-ppm)				
Zr	6	15	30	85
Al	8	18	35	93
Cl	< 30	< 30	< 30	< 30
OH-Gruppen-Konz. (Gew.-ppm)	90	80	80	80
Diffus.koeff. f. Na bei 1000°C (cm² / sec)	8×10^{-11}	3×10^{-11}	1×10^{-11} oder weniger	1×10^{-11} oder weniger
Viskosität bei 1280 °C (Poise)	$10^{12.0}$	$10^{12.2}$	$10^{12.4}$	$10^{12.2}$
Beständigkeit gg. Entglasung 1300 °C x 100 hrs	o	o	o	o
Na-Kontamination (Gew.-ppm)	0,3	0,25	0,2	0,2

55

Vergleichsbeispiel 1

Mit einem ähnlichen Verfahren wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 wurde ein Quarzglaskörper hergestellt, der jedoch nicht in mit einer Dotierlösung mit Zr und Al behandelt wurde. Die an dieser synthetischen Quarzglasprobe erhaltenen Meßwerte wurden auf dieselbe Weise gewonnen wie die in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen synthetischen Quarzglases dieselben sind wie die des in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases und daß der Cl-Gehalt unter 30 Gew.-ppm gehalten wurde und der Gehalt an Hydroxylgruppen sich auf einen günstigen Wert von 260 Gew.-ppm beläuft. Es ist jedoch erkennbar, daß sowohl die Zr-Konzentration als auch die Al-Konzentration 0,05 Gew.-ppm oder weniger beträgt, d. h. sie liegen gemäß vorliegender Erfindung außerhalb des spezifizierten Bereichs.

DE 199 18 001 A 1

Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases des Vergleichsbeispiels 1 mit der oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen ist im Vergleich zu den in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Werten des synthetischen Quarzglases höher, und die Viskosität ist vergleichsweise geringer. Außerdem hat das synthetische Quarzglas des Vergleichsbeispiels 1 eine beträchtliche Entglasung erfahren sowie eine Erhöhung der Kontamination durch Na.

5

Vergleichsbeispiel 2

Mit einem ähnlichen Verfahren wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 wurde ein Glaskörper hergestellt, der jedoch nicht in eine Dotierlösung mit Zr und Al eingetaucht wurde, aber in einer Chlorgas-Atmosphäre dehydratisiert wurde. Die Werte des auf diese Art erhaltenen synthetischen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni des in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen synthetischen Quarzglases dieselben sind wie die des in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases, jedoch liegt die Cl-Konzentration mit 1800 Gew.-ppm höher und die Hydroxylgruppenkonzentration mit 1 Gew.-ppm oder weniger deutlich geringer.

15

Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases des Vergleichsbeispiels 2 mit der oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen entspricht dem des in Ausführungsbeispiel 1 erhaltenen Wertes des synthetischen Quarzglases, und die Viskosität ist leicht vermindert. Jedoch hat das synthetische Quarzglas des Vergleichsbeispiels 2 eine beträchtliche Entglasung erfahren sowie eine Erhöhung der Kontamination durch Na.

20

Vergleichsbeispiel 3

Mit einem ähnlichen Verfahren wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 wurde ein Glaskörper hergestellt, der jedoch in eine Dotierlösung mit einer Zr-Konzentration sowie einer Al-Konzentration von jeweils 400 Gew.-ppm eingetaucht wurde. Die Werte des auf diese Art erhaltenen synthetischen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu, Ni, Cl und Hydroxylgruppen des in Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen synthetischen Quarzglases dieselben sind wie die des in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases. Es ist jedoch erkennbar, daß die Zr-Konzentration sowie die Al-Konzentration jeweils 100 Gew.-ppm überschreiten, d. h. sie liegen gemäß vorliegender Erfindung außerhalb des spezifizierten Bereichs.

30

Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases des Vergleichsbeispiels 3 mit der oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen ist nicht größer als der Wert des in Ausführungsbeispiel 1 erhaltenen synthetischen Quarzglases, und die Viskosität ist nur leicht vermindert. Jedoch hat das synthetische Quarzglas des Vergleichsbeispiels 3 eine beträchtliche Entglasung erfahren sowie eine Erhöhung der Kontamination durch Na.

35

Vergleichsbeispiel 4

Mittels Knallgasflamme-Hydrolyseverfahren unter Verwendung von Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial und unter Direktverglasung der abgeschiedenen SiO₂-Partikel auf dem Substrat wurde synthetisches Quarzglas hergestellt, das nicht mit Zr und Al dotiert ist. Die Werte des auf diese Art erhaltenen synthetischen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

40

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni des in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases dieselben sind wie die des in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases, und daß die Cl-Konzentration einen günstigen Wert von 130 Gew.-ppm aufweist. Jedoch beträgt die Zr-Konzentration sowie die Al-Konzentration jeweils 0,05 Gew.-ppm oder weniger, d. h. sie liegen gemäß vorliegender Erfindung außerhalb des spezifizierten Bereichs. Außerdem wurde eine hohe Hydroxylgruppenkonzentration von 650 Gew.-ppm gemessen.

45

Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases gemäß Vergleichsbeispiel 4 liegt im Vergleich zu den in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Werten des synthetischen Quarzglases höher, und die Viskosität ist deutlich geringer. Außerdem zeigt das synthetische Quarzglas nach Vergleichsbeispiel 4 eine deutliche Entglasungseigenschaft und es hat eine deutliche Kontamination durch Natrium erfahren.

50

55

60

65

DE 199 18 001 A 1

Tabelle 2

	Vergl.-Probe 1	Vergl.-Probe 2	Vergl.-Probe 3	Vergl.-Probe 4
5 Konzentration der Dotierlösung (Gew.-ppm)	-	-	Zr 400 Al 400	-
Verglasungsverfahren	Soot/Sintern	Soot/Sintern	Soot/Sintern	Direktvergl.
10 Konz. d. Verunreinigung (Gew.-ppb)				
Li	< 50	< 50	< 50	< 50
Na	< 50	< 50	< 50	< 50
K	< 50	< 50	< 50	< 50
15 Fe	< 10	< 10	< 10	< 10
Cu	< 10	< 10	< 10	< 10
Ni	< 10	< 10	< 10	< 10
20 Konz. d. Verunreinigung (Gew.-ppm)				
Zr	< 0,05	< 0,05	130	< 0,05
Al	< 0,05	< 0,05	142	< 0,05
Cl	< 30	1800	< 30	130
25 OH-Gruppen-Konz. (Gew.-ppm)	260	< 1	80	650
Diffus.koeff. für Na bei 1000°C (cm ² / sec)	1×10^{-10}	8×10^{-11}	5×10^{-11}	3×10^{-10}
30 Viskosität bei 1280 °C (Poise)	$10^{11.5}$	$10^{11.7}$	$10^{12.0}$	$10^{11.4}$
Beständigkeit gg. Entglasung 1300 °C x 100 hrs	X	X	X	X
35 Na-Kontamination (Gew.-ppm)	1,2	1,6	0,95	1,5

Vergleichsbeispiel 5

40 Handelsübliches, natürliches Quarzglas [Handelsname: Heralux, hergestellt durch Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.] wurde mittels Knallgas-Verfahren nach Verneuil unter Verwendung von natürlich vorkommendem Quarz als Ausgangsmaterial hergestellt. Die Werte des auf diese Art erhaltenen synthetischen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

45 Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die Al-Konzentration des im Vergleichsbeispiel 5 erhaltenen synthetischen Quarzglases in den spezifizierten Bereich der vorliegenden Erfindung fällt und das Quarzglas günstige Cl- sowie Hydroxylgruppenkonzentrationen aufweist. Die Zr-Konzentration ist jedoch zu gering, während die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni zu hoch sind.

50 Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases des Vergleichsbeispiels 5 mit der oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen ist im Vergleich zu den in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Werten des synthetischen Quarzglases höher, und die Viskosität ist etwas niedriger. Weiterhin weist dieses Quarzglas trotz einer nur geringfügig wahrnehmbaren Entglasung einen beträchtlichen Anstieg der Kontamination durch Na auf.

Vergleichsbeispiel 6

55 Handelsübliches natürliches Quarzglas [Handelsname: Heralux, hergestellt durch Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.] wurde durch ein Elektro-Schmelzverfahren unter Verwendung von natürlich vorkommendem Quarz als Ausgangsmaterial hergestellt. Die Werte des auf diese Art erhaltenen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

60 Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die Al-Konzentration des im Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen synthetischen Quarzglases in den spezifizierten Bereich der vorliegenden Erfindung fällt und das Quarzglas günstige Cl- sowie Hydroxylgruppen-Konzentrationen aufweist. Die Zr-Konzentration ist jedoch zu gering, während die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni zu hoch sind.

65 Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases gemäß Vergleichsbeispiel 6 ist im Vergleich zu den in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Werten für das synthetische Quarzglas höher, aber es ist keine Abnahme der Viskosität zu verzeichnen. Weiterhin weist dieses Quarzglas trotz einer nur geringfügig wahrnehmbaren Entglasung einen beträchtlichen Anstieg der Kontamination durch Na auf.

Vergleichsbeispiel 7

Quarzglas wurde hergestellt durch Erschmelzen eines mittels Mischers gleichmäßig vermengten Gemisches aus 100 Gew.-ppm ZrO_2 und 100 Gew.-ppm Al_2O_3 , deren Partikeldurchmesser jeweils im Bereich von 0,1 bis 10 μm liegen, und einem gereinigten Quarzpulver in Form von synthetischen Cristobalit-Pulver, das eine vorgegebene Hydroxylgruppenkonzentration und Partikeldurchmesser im Bereich von 10 bis 200 μm aufwies. Die Werte des auf diese Art erhaltenen synthetischen Glases wurden auf dieselbe Weise bestimmt wie in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die Zr- und Al-Konzentrationen des im Vergleichsbeispiel 7 erhaltenen synthetischen Quarzglases jeweils in den spezifizierten Bereich der vorliegenden Erfindung fallen und das Quarzglas günstige Cl- sowie Hydroxylgruppen-Konzentrationen aufweist. Die jeweiligen Konzentrationen von Li, Na, K, Fe, Cu und Ni sind jedoch zu hoch.

Der Diffusionskoeffizient für Na des synthetischen Quarzglases des Vergleichsbeispiels 7 mit der oben genannten Zusammensetzung an Verunreinigungen entspricht den Werten des in den Ausführungsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen synthetischen Quarzglases, aber es ist keine Abnahme der Viskosität zu verzeichnen. Jedoch hat das synthetische Quarzglas des Vergleichsbeispiels 7 eine beträchtliche Entglasung erfahren sowie eine Erhöhung der Kontamination durch Na. Außerdem zeigt die mikroskopische Aufnahme gemäß Fig. 2 (bei 50facher Vergrößerung), daß diese Quarzglasprobe eine Oberfläche mit körniger Struktur aufweist.

Tabelle 3

	Vergl.-Probe 5	Vergl.-Probe 6	Vergl.-Probe 7
Konzentr. d. Dotierlösung (Gew.-ppm)	Heralux	Heralux-E	ZrO_2 100 Al_2O_3 100
Verglasungsverfahren	Verneuil-Verf.	Elektro-Schmelzverf.	Elektro-Schmelzverf.
Konz. d. Verunreinigung (Gew.-ppb)			
Li	1500	750	200
Na	1000	200	200
K	400	250	200
Fe	50	50	50
Cu	70	50	50
Ni	50	50	50
Konz. d. Verunreinigung (Gew.-ppm)			
Zr	0,3	0,3	60
Al	23	13	52
Cl	< 30	< 30	< 30
OH-Gruppen-Konz. (Gew.-ppm)	180	20	100
Diffus.koeff. f. Na bei 1000°C (cm ² / sec)	6×10^{-10}	7×10^{-10}	1×10^{-11} oder weniger
Viskosität bei 1280 °C (Poise)	$10^{11.6}$	$10^{12.0}$	$10^{12.2}$
Beständigkeit gg. Entglasung 1300 °C x 100 hrs	O	O	X
Na-Kontamination (Gew.-ppm)	8,4	10,8	0,85

Die anhand der Ausführungsbeispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 7 gewonnenen Meßwerte wurden entsprechend folgender Meß- bzw. Auswertungsmethoden erhalten:

- (1) Analyse der Verunreinigungen: Atomabsorptionspektroskopie
- (2) Messung der Hydroxylgruppen-Konzentration: IR-Absorptions-Spektroskopie [D. M. Dodd, D. B. Fraser; Journal of Applied Physics, Bd. 37, S. 3911(1966)]
- (3) Messung des Diffusionskoeffizienten für Na: Aus dem betreffenden Glas wurde eine polierte Probe mit spiegelnder Oberfläche mit den Maßen 20 x 20 x 5 mm gefertigt, diese wurde mit Salzwasser benetzt, bei 100°C getrocknet und anschließend einer Wärmebehandlung bei 1000°C in Luft über einen Zeitraum von 50 Stunden unterzogen. Die Verteilung des eindiffundierten Natrium von der Glasoberfläche senkrecht nach unten wurde schließlich anhand des LMA(Laser-Mikroanalyse)-Verfahrens bestimmt und der Diffusionskoeffizient gemäß des Fickschen Gesetzes berechnet.
- (4) Messung der Viskosität: Die Messung erfolgte gemäß Balkenbiegeverfahren [Keiji Kobayashi und Ryosuke

DE 199 18 001 A 1

Yokota, Journal of the Ceramic Society of Japan, Bd. 76, Nr. 7, S. 218 bis 223 (1968)].

5 (5) Beständigkeit gegen Entglasung: Die aus dem betreffenden Glas gefertigte Probe wurde einer Wärmebehandlung bei 1300°C über einen Zeitraum von 100 Stunden in einem Hochtemperatuofen mit offener Atmosphäre unterzogen, und der Grad der Entglasung wurde nach der Wärmebehandlung visuell bestimmt. Die visuelle Beurteilung wurde bei der Auswertung wie folgt in drei Stufen ausgedrückt:

- o: Es trat eine sehr geringe Entglasung auf.
- O: Es trat eine etwas stärkere Entglasung auf.
- X: Es trat eine beträchtliche Entglasung auf.

10 (6) Kontamination der Glasprobe durch Na: Eine Probe (10 mm dicke Glasplatte), die aus dem betreffenden Quarzglas gefertigt wurde, wurde auf dem Boden des Hochtemperatuofens mit offener Atmosphäre angeordnet, und nach dem Fixieren einer Standard-Quarzglasprobe (Handelsname: Heralux-J.A, Produkt von Shin-Etsu Quartz Products Co. Ltd.) in der Mitte dieser Quarzglasplatte wurde über einen Zeitraum von 1000 Stunden eine Wärmebehandlung bei 1100°C durchgeführt. Nach der Wärmebehandlung wurde die Standard-Quarzglasprobe entnommen und der 15 Grad der Kontamination durch Na bestimmt.

20 Wie oben ausführlich beschrieben, weist das hitzebeständige synthetische Quarzglas gemäß vorliegender Erfindung hervorragende Eigenschaften in Bezug auf eine Abschirmung gegen metallische Verunreinigungen auf, insbesondere gegen Na, K und Li. Außerdem zeigt es eine geringe Entglasungsneigung, es ist frei von körnigen Einschlüssen und zeigt eine gleichmäßige glatte Oberflächenstruktur. Folglich besitzt es günstige Eigenschaften, die für den Einsatz als Haltebauteil bei Wärmebehandlungsprozessen besonders geeignet sind. Weiterhin erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine kostengünstige Herstellung dieses synthetischen Quarzglases.

25 Patentansprüche

1. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas, das eine Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 10 bis 300 Gew.-ppm aufweist, und in dem 1 bis 100 Gew.-ppm Zirkon sowie 1 bis 100 Gew.-ppm Aluminium homogen verteilt enthalten sind.

30 2. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 10 bis 50 Gew.-ppm Zirkon und 10 bis 50 Gew.-ppm Aluminium dotiert ist.

3. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Cl-Konzentration 1000 Gew.-ppm oder weniger beträgt.

35 4. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Li, Na und K jeweils 50 Gew.-ppb oder weniger und die Konzentration von Fe, Ni und Cu jeweils 10 Gew.-ppb oder weniger betragen.

5. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionskoeffizient von Na bei 1000°C 1×10^{-10} cm²/sec oder weniger beträgt.

40 6. Hitzebeständiges synthetisches Quarzglas nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität bei 1280°C $10^{11.6}$ Poise oder mehr beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung von hitzebeständigem synthetischen Quarzglas nach den Ansprüchen 1 bis 6, das folgende Schritte umfaßt:

45 a) Bildung von SiO₂-Partikeln durch Flammen-Hydrolyse einer Siliziumverbindung und Abscheiden der SiO₂-Partikeln auf einem Substrat unter Bildung eines porösen Soot-Körpers

b) Imprägnieren des Soot-Körpers mit einer flüssigen Lösung aus einer Zirkonverbindung und einer Aluminiumverbindung, um einen Soot-Körper mit gleichmäßiger Zirkon- und Aluminiumdotierung zu erhalten;

c) Trocknen des gleichmäßig mit Zirkon und Aluminium imprägnierten Soot-Körpers;

d) Verglasen des getrockneten Soot-Körpers unter verminderter Druck, unter Bildung eines transparenten Quarzglas-Körpers.

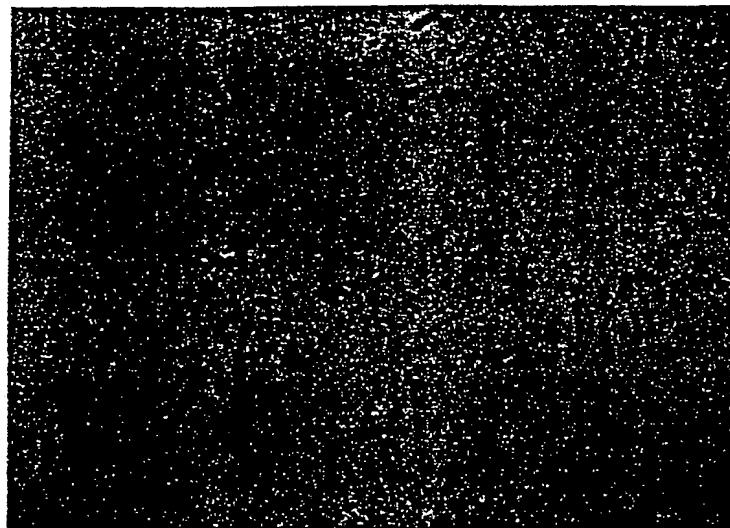
50 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnieren durch Eintauchen des porösen Soot-Körpers in die flüssige Lösung erfolgt.

55 Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

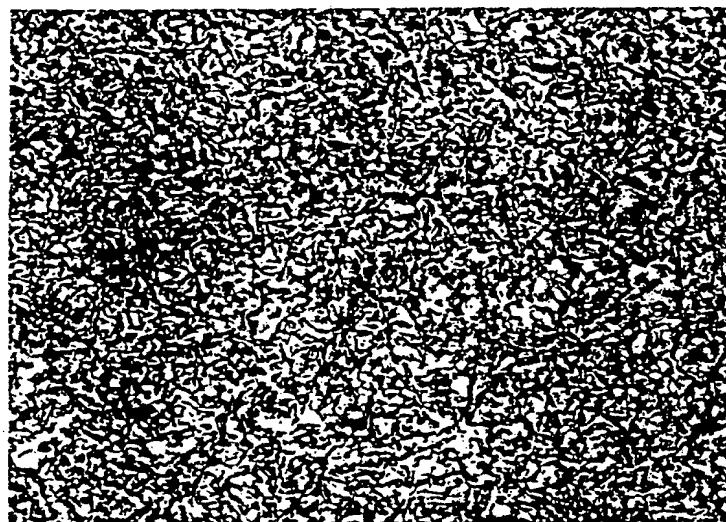
65

- Leerseite -



100 μ m

Fig. 1



100 μ m

Fig. 2